

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 2 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 8 6 3 5 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 8 6 3 5 3]

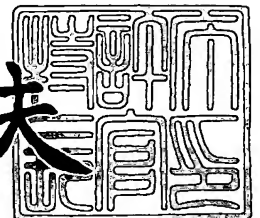
出 願 人 日 東 電 工 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

Akiko MATSUMURA, et al. Q80670
ADHESIVE FILM FOR UNDERFILL AND
SEMICONDUCTOR DEVICE USING THE SAME
Filing Date: March 25, 2004
Mark Boland 202-293-7060
(1)

2 0 0 3 年 1 0 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 8 6 0 8 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 102120

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09J 7/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社
内

【氏名】 松村 亜紀子

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社
内

【氏名】 宇和田 一貴

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社
内

【氏名】 貞頼 直樹

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社
内

【氏名】 堀田 祐治

【特許出願人】

【識別番号】 000003964

【氏名又は名称】 日東電工株式会社

【代理人】

【識別番号】 100085202

【住所又は居所】 大阪市北区東天満 1 丁目 1 1 番 1 3 号 広垣ビル 5 階

【弁理士】

【氏名又は名称】 森岡 博

【電話番号】 06(4800)0054

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009553

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0006243

【プルーフの要否】 要

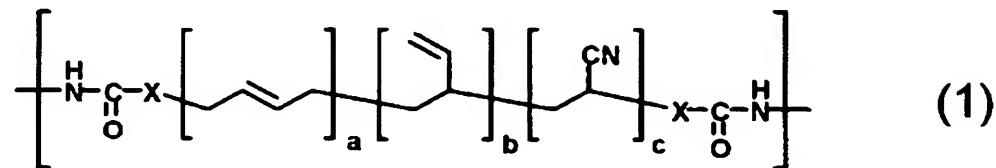
【書類名】 明細書

【発明の名称】 アンダーフィル用接着フィルム及びこれを用いた半導体装置

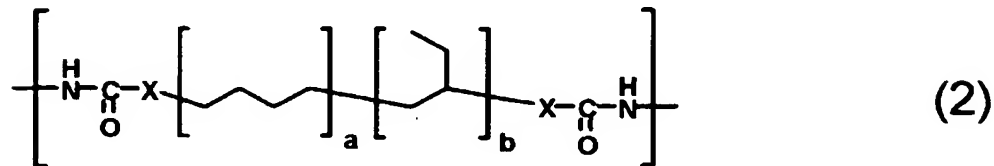
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下式(1)及び(2)：

【化 1】



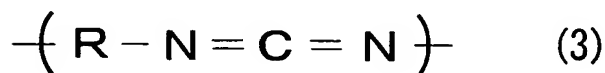
【化 2】



(式中、a、b 及び c は各々 0 ～ 200 の整数、X は炭素数 0 ～ 5 のアルキレン基を意味する。)

にて表されるゴム残基より選ばれた少なくとも 1 種の構造単位を m 個、並びに下式(3)：

【化 3】



(式中、R は炭素数 4 ～ 20 のアルキル基又はアリール基を意味する。)

にて表される構造単位 n 個を有し、かつ両末端にモノイソシアナートより誘導された末端構造単位を有する共重合体であって、m は 2 以上の整数、n は 1 以上の整数を表し、m + n が 3 ～ 1500、m / (m + n) が 1 / 1500 ～ 1 / 3 であるポリカルボジイミド共重合体からなるアンダーフィル用接着フィルム。

【請求項 2】 ポリカルボジイミド共重合体の末端構造単位が、置換又は非置換のフェニル基、ナフチル基、または炭素数 1 ～ 10 のアルキル基である請求

項1のアンダーフィル用接着フィルム。

【請求項3】 請求項1又は2のアンダーフィル用接着フィルムにより半導体素子と配線回路基板との空隙が封止されてなる半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の分野】

本発明は半導体素子をフェースダウン構造にて、マザーボードあるいはドーターボード等の配線回路基板上に実装する際の封止に用いられるアンダーフィル用接着フィルムに関する。また、本発明はこの接着フィルムを用いて封止した半導体装置に関する。

【0002】

【発明の背景】

近年、半導体デバイスの一層の性能向上をはかるため、半導体素子をフェースダウン構造とし、配線回路が形成されたマザーボードあるいはドーターボード等の配線回路基板上に実装する方法(フリップチップ方式、ダイレクトチップアタッチ方式等)が注目されている。すなわち、従来の実装方法では性能面で種々の問題が生じており、例えば半導体素子から金ワイヤーでリードフレーム上にコンタクトをとりパッケージングされた形態で配線回路基板に実装すると、配線による情報伝達の遅れや、クロストークによる情報伝達エラー等の発生することがある。

【0003】

これに対し、フェースダウン方式による実装方法では、半導体素子の表面電極が配線回路基板に直接接合されるので、半導体装置の薄型化および軽量化が可能となる。しかし、このようなフリップチップ方式、ダイレクトチップアタッチ方式等においては、線膨張係数が相互に異なる半導体素子と配線回路基板を直接に電気接続することから接続部分の信頼性が重要な問題となる。

【0004】

このような問題を解消するため、半導体素子と配線回路基板との空隙にアンダーフィル材と呼ばれる液状の熱硬化性樹脂を注入し、これを硬化させて樹脂硬化

体を形成し、電気接続部に集中する応力を該樹脂硬化体に分散させて接続の信頼性を向上させる方法が採用されている。

【0005】

しかしながら、半導体素子と配線回路基板との間に液状の熱硬化性樹脂を注入するには、注入ノズルを配置する空間を半導体素子の実装位置周辺に設ける必要がある。半導体装置の小型化、薄型化が進むに伴い、このような注入ノズルを配置する空間の確保が困難になり、液状樹脂の流入(アンダーフィル)工程の改善が要望されている。

【0006】

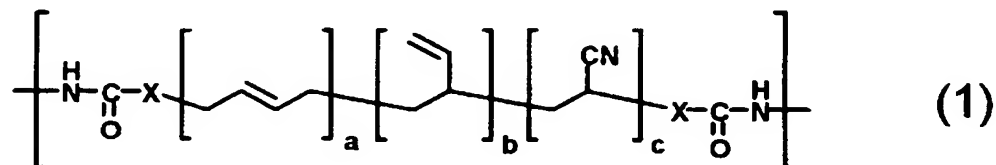
本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、前記半導体素子と配線回路基板および接続用電極部に生ずる応力の緩和効果に優れ、かつ半導体素子と配線回路基板との電氣的接続信頼性に優れたアンダーフィル用接着フィルムを提供すること、及びこれを用いて封止樹脂層とした半導体装置の提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

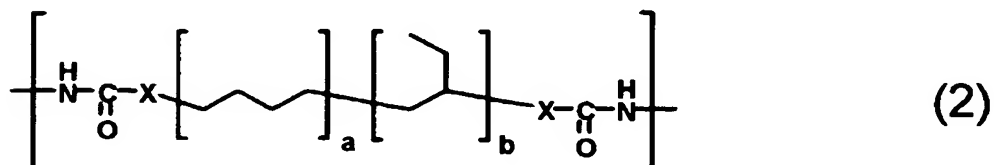
本発明は下式(1)及び(2)：

【化4】



【0008】

【化5】

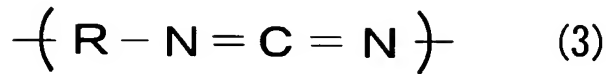


(式中、a、b及びcは各々0～200の整数、Xは炭素数0～5のアルキレン基を意味する。)

にて表されるゴム残基より選ばれた少なくとも 1 種の構造単位を m 個、並びに下式(3):

【0009】

【化6】



(式中、Rは炭素数4～20のアルキル基又はアリール基を意味する。)

にて表される構造単位 n 個を有し、かつ両末端にモノイソシアナートより誘導された末端構造単位を有する共重合体であって、mは2以上の整数、nは1以上の整数を表し、m+nが3～1500、 $m/(m+n)$ が $1/1500 \sim 1/3$ であるポリカルボジイミド共重合体からなるアンダーフィル用接着フィルムを提供するものである。

【0010】

さらに、本発明の好ましい接着フィルムは、ポリカルボジイミド共重合体の末端構造単位が、置換又は非置換のフェニル基、ナフチル基、または炭素数1～10のアルキル基である。

【0011】

【発明の詳細な開示】

つぎに、本発明を更に詳細に説明する。本発明のアンダーフィル用フィルムに用いられるポリカルボジイミドは、前記式(1)及び式(2)で表される構造単位(ゴム残基)と、式(3)で表される繰り返し構造単位とを所定の比率で1分子中に含む共重合体である。このポリカルボジイミドは、式(1)及び式(2)にて表される構造単位(ゴム残基)をm個有し、これらの構造単位は1分子中に1種類含まれていてもよく2種以上が混合して含まれていてもよい。また、他の繰り返し構造単位(イソシアナート残基)である式(3)は1分子中にn個含まれる。前記のmは2以上、通常1000以下の整数であり、好ましくは2～10の整数である。また、nは1以上、通常500以下の整数であり、好ましくは1～10の整数である。なお、m+nは3～1500、好ましくは3～20であり、 $m/(m+n)$ は

1/1500~1/3、好ましくは1/11~1/3である。

【0012】

末端構造単位としては、置換又は非置換のアリール基、アルキル基が挙げられる。非置換のアリール基としては、フェニル、ナフチルなどが挙げられる。置換基を有するアリール基としては、代表的にはトリル、イソプロピルフェニル、メトキシフェニル、クロロフェニルなどが挙げられる。また、末端構造単位がアルキル基であるものとしては、n-ブチル、n-ヘキシル、n-オクチルなど炭素数1~10のアルキル基が挙げられる。

【0013】

(ポリカルボジイミドの製造法)

前記のポリカルボジイミド共重合体は、2官能液状ゴムと有機ジイソシアナートとを、非プロトン性溶媒中で反応させた後、鎖長制御のための有機モノイソシアナートとカルボジイミド化触媒を作用させることによって得られる。

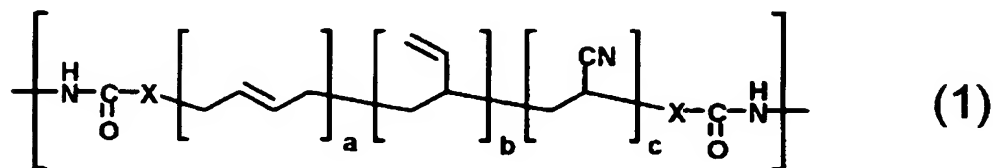
【0014】

(2官能液状ゴム)

本発明にて、式(1)及び／又は式(2)の繰り返し構造単位を導入する2官能液状ゴムとしては、例えば液状ポリブタジエン〔下式(1)；但しc=0〕、液状ポリブタジエン-アクリロニトリル共重合体〔下式(1)；但しc≠0〕などが挙げられる。

【0015】

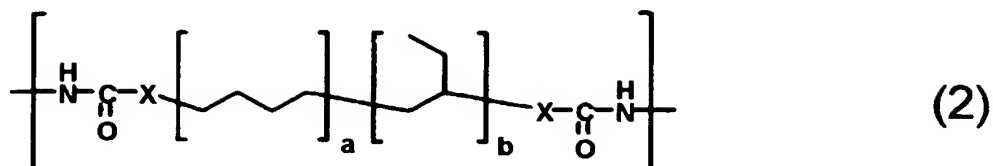
【化7】



また、他の2官能液状ゴムとしては、液状水素化ポリブタジエン〔下式(2)；但しc=0〕が挙げられる。

【0016】

【化 8】



これらは単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0017】

前記液状ポリブタジエンとして市販のものとしては、例えば、宇部興産(株)製 Hycar CTB(登録商標)や日本曹達C-1000などが挙げられる。また液状ポリブタジエン-アクリロニトリル共重合体としては、例えば宇部興産(株)製 Hycar CTBN(登録商標) [例えばCTBN1300X13、CTBN1300X8] などが挙げられる。さらに、液状水素化ポリブタジエンとしては、例えば、日本曹達CI-1000などを挙げることができる。またこれらは適宜変性して用いてもよい。

【0018】

(有機ジイソシアナート)

有機ジイソシアナートとしては、芳香族および脂肪族のジイソシアナートを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。有機ジイソシアナートの使用量は、前記の2官能液状ゴム100モルに対して10~1000モル、好ましくは20~500モルである。

【0019】

(i)芳香族イソシアナートとしては、下式(4)および下式(5)にて表される構造のものを用いることができる。

【化 9】



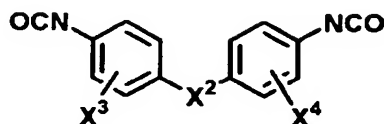
(式中、X¹は炭素数1~5のアルキル基、アルコキシル基、ハロゲンを表す)

上記式(4)の構造を有する具体的なジイソシアナートとしては、m-フェニレンジイソシアナート、2,4-トリレンジイソシアナート、2,6-トリレンジ

イソシアナート、6-メトキシ-2,4-フェニレンジイソシアナート、5-ブロモ-2,4-トリレンジイソシアナートなどが挙げられる。

【0020】

【化10】



(5)

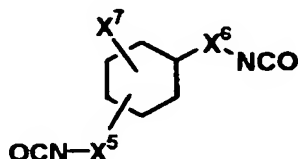
(式中、X²は炭素数0～5のアルキレン基、オキシ基、スルホ基、スルホキシル基を、X³、X⁴は炭素数1～5のアルキル基、アルコキシル基、ハロゲンを表す)

上記式(5)の構造を有する具体的なジイソシアナートとしては、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、3,3',5,5'-テトラエチル-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、4,4'-ジフェニルイソプロピリデンジイソシアナート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアナート、4,4'-ジフェニルスルフィドジイソシアナート、4,4'-ジフェニルスルホキシドジイソシアナート、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ビフェニルジイソシアナート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ビフェニルジイソシアナート、3,3'-ジブプロモ-4,4'-ビフェニルジイソシアナートなどを挙げることができる。

【0021】

(ii)また、脂肪族系有機ジイソシアナートとしては下式(6)、下式(7)および下式(8)に示す構造のジイソシアナートを用いることができる。

【化11】



(6)

(式中、X⁵およびX⁶は炭素数0～5のアルキレン基を、X⁷は炭素数1～5のアル

キル基または炭素数 0 ～ 5 のアルキレン基を表す)

上記(6)の構造を有する具体的なジイソシアナートとしては、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート、ノルボルナンジイソシアナート、4, 4'-シクロヘキサンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、メチルシクロヘキサン-2, 4-ジイソシアナート、2, 4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサンなどを挙げるができる。

【0022】

【化12】



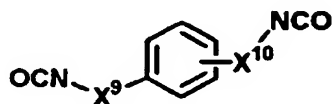
(7)

(式中、 X^8 は炭素数 1 ～ 18 のアルキレン基を表す)

上記式(7)の構造を有する具体的なジイソシアナートとしては、ヘキサメチレンジイソシアナート、2, 2, 4, -トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、2, 4, 4, -トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、オクタメチレンジイソシアナート、ドデカメチレンジイソシアナートを挙げるができる。

【0023】

【化13】



(8)

(式中、 X^9 、 X^{10} は炭素数 0 ～ 5 のアルキレン基を表す)

上記式(8)の構造を有する具体的なジイソシアナートとしては、キシリレンジイソシアナート、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアナート、4-イソシアナトメチルフェニルイソシアナートを挙げるができる。

【0024】

(モノイソシアナート)

目的とする共重合体の鎖長制御のために用いるモノイソシアナートとしては、例えばフェニルイソシアナート、ナフチルイソシアナート、トリルイソシアナート、イソプロピルフェニルイソシアナート、メトキシフェニルイソシアナート、

クロロフェニルイソシアナートなどの置換、非置換のアリール基を有するイソシアナート；あるいはn-ブチルイソシアナート、n-ヘキシルイソシアナート、n-オクチルイソシアナートなどの炭素数1～10のアルキルイソシアナートなどが挙げられる。

【0025】

モノイソシアナートは、ジイソシアナート成分100モルに対して1～10モルを用いるのが好ましい。モノイソシアナートの使用量がこれより少ないと、得られるポリカルボジイミドの分子量が大きくなりすぎたり架橋反応による溶液粘度の上昇や溶液の固化を生じたり、ポリカルボジイミド溶液の保存安定性の著しい低下を引き起こす。一方、モノイソシアナートの使用量がこれより多いと、得られるポリカルボジイミド溶液の溶液粘度が低すぎ、溶液の塗布乾燥によるフィルム成型において良好な成膜ができない。

【0026】

(触媒)

重合反応に用いる触媒は、種々のものを使用してよいが、3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド、1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド、1-フェニル-2-ホスホレン-1-スルフィド、1-エチル-3-メチル-2-ホスホレン-1-オキシド、3-メチル-1-フェニル-1-ホスファ-3-シクロペンテン-1-オキシド、2,5-ジヒドロ-3-メチル-1-フェニルホスホール-1-オキシドや、これらに対応する異性体、3-ホスホレンが好ましい。また、トリフェニルホスフィンオキシド、トリトリルホスフィンオキシド、ビス(オキサジフェニルホスフィノ)エタンなどのホスフィンオキシド類も使用できる。

【0027】

触媒量は使用するイソシアナート成分全量に対して0.001～5モル%である。使用量がこの範囲より少ないと重合に時間がかかりすぎ実用的でなく、一方、この範囲を超えると反応が速すぎて反応途中でゲル状に固化したり、保存安定性が著しく低下する。

【0028】

(重合反応)

本発明のポリカルボジイミド共重合体は、非プロトン性有機溶媒中、両末端にカルボキシル基を有する鎖状液状ゴムとジイソシアナートをカルボジイミド化触媒の存在下に10～150℃、好ましくは60～110℃にて重合反応を行う。重合温度が前記の範囲を越えると、反応が速すぎたり、副反応が生じて反応途中にゲル状に固化したり、保存安定性が著しく低下する。また重合時の反応温度が前記の温度範囲より低いと反応が遅すぎたり、ポリカルボジイミド共重合体溶液にイソシアナート官能基が残存することによって溶液の安定性が低くなり好ましくない。

【0029】

本発明のポリカルボジイミド共重合体は、非プロトン性有機溶媒中にてカルボジイミド化の反応を行なうことによりポリカルボジイミド共重合体の溶液を得ることができる。かかる非プロトン性有機溶媒としてはトルエン、キシレン、炭素数3～5のアルキルトルエン、ベンゼン、炭素数3～36のアルキルベンゼン、ナフタレン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトン、ブタノン、シクロヘキサノン、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等が挙げられる。これらの溶媒は単独で用いてもよく2種類以上を混合して用いてもよい。また反応に関与しない成分が混在しても良い。

【0030】

これら溶媒の使用量は、ポリマー溶液中のポリカルボジイミド共重合体の濃度が1～90重量%になるように用いることができる。ポリマー固形分の濃度が90重量%を超えると粘度が高くなり、また、溶液の保存安定性も悪くなる。またその濃度が1重量%未満になると、得られたポリマーの成型時に大量の溶媒を除去する必要があり実用的でない。

【0031】

本発明の典型的な製造法では、トルエン溶媒中で液状ゴム成分を70重量部、トリレンジイソシアナートを30重量部、1-ナフチルイソシアナートのトリレンジイソシアナートに対して2モル部を混合し、混合物を50℃で1時間攪拌した後混合物中にカルボジイミド化触媒を添加する。赤外分光法により反応の経

過を確認しながら温度を100℃に昇温してこの温度で2時間カルボジイミド化反応を行なう。

【0032】

(接着フィルムの製造)

本発明のアンダーフィル用接着フィルムを製造するには、前記のポリカルボジイミド共重合体ワニスを経験的方法(キャストリング、スピンコーティング、ロールコーティングなど)を用い、適当な厚さに製膜する。製膜された膜は、通常、溶媒の除去に必要な温度で乾燥する。すなわち、硬化反応をあまり進行させずに乾燥させるように、塗工温度は例えば20～350℃、好ましくは50～250℃、最も好ましくは70～200℃とする。乾燥温度がこの範囲より低いと、フィルム中に溶剤が残存し、フィルムの信頼性が乏しくなり好ましくない。また乾燥温度が前記の範囲より高いとフィルムの熱硬化が進みやすい。

【0033】

接着フィルムの製造にあたっては、その加工性、耐熱性を損なわない範囲で微細な無機充填剤を配合してよい。また表面平滑性を付与するため平滑剤、レベリング剤、脱泡剤などの各種添加剤を必要に応じて添加してもよい。これらの配合量は、共重合体100重量部に対して、0.1～100重量部、好ましくは0.2～50重量部である。

【0034】

また、接着力向上のため、接着フィルムにシランカップリング剤、チタン系カップリング剤、ノニオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、シリコーン系添加剤などの各種添加剤を必要に応じて添加してもよい。

【0035】

接着フィルムの製造にあたっては、熱伝導性の向上、弾性率の調節などをはかるため、例えばアルミニウム、銅、銀、金、ニッケル、クロム、鉛、錫、亜鉛、パラジウム、半田などの金属、あるいは合金、アルミナ、シリカ、マグネシア、窒化ケイ素などのセラミック、その他カーボンなどからなる種々の無機粉末を必要に応じ1種または2種以上配合してもよい。

【0036】

さらに、これらのフィルムを支持体上に設けた積層接着シートとしてもよい。このような積層接着シートを製造するには、支持体上に前記ポリカルボジイミドのワニス塗工してもよく、また、あらかじめフィルムを形成しておき、これをプレスなどにより支持体にラミネートしてもよい。

【0037】

ここで用いられる支持体としては金属箔、絶縁性フィルムなどが挙げられる。金属箔としてはアルミニウム、銅、銀、金、ニッケル、インジウム、クロム、鉛、錫、亜鉛、パラジウム等がいずれも用いられてよく、これらを単独で、あるいは合金として用いてもよい。また、絶縁性フィルムとしては、ポリイミド、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレートなど、耐熱性や耐薬品性を有するフィルムであればいずれも用いることができる。

【0038】

前記の金属箔と絶縁性フィルムは、それぞれ単独で用いてもよく、また両者を2層以上積層した、例えば金属箔／絶縁性フィルムなどの2層基材を用いてもよい。このような2層基材としては、例えば銅／ポリイミド2層基材などが挙げられる。

【0039】

このようにして得られるアンダーフィル用接着フィルムは、封止作業にあたり、例えば、次のようにして硬化を行うことができる。すなわち、前記方法により得られたシート状封止材料を100～225℃、好ましくは120～200℃で3～300分間、好ましくは5～180分間加熱することにより硬化を生じ半導体装置の封止を行うことができる。

【0040】

つぎに、図面を参照しながら、本発明のアンダーフィル用接着フィルムを用いた半導体装置の封止方法の一具体例を説明するが、本発明の半導体装置は、これに限定されるものではない。

【0041】

図2に示すアンダーフィル用接着フィルム6の貼り付けられた半導体素子5を、接続用電極部2が設けられた配線回路基板1上の所定位置に配置する(図3参

照)。つぎに、これを加熱および加圧して両接続用電極部 2, 3 間のアンダーフィル用接着フィルム 6 を加熱溶融し押し出し、前記電極部 2, 3 を接触させ電氣的接続を行うと共に、溶融したアンダーフィル用接着フィルム 6 を硬化して封止樹脂層 4 を形成し、配線回路基板 1 と半導体素子 5 の電氣的接続および固着を行う。

【0042】

このようにして、図 1 に示すごとく、配線回路基板に設けられた接続用電極部、及び半導体素子に設けられた接続用電極部を介して、配線回路基板上に半導体素子が搭載され、配線回路基板と半導体素子との間の空隙が接着フィルムの封止樹脂層により封止されたフェイスダウン構造を有する半導体装置が得られる。なお、前記アンダーフィル用接着フィルム 6 の半導体素子 5 への貼り付けは、図 4 に示す半導体ウェハ 7 より半導体素子 5 を切り分ける前に行ってもよく、また切り分け後に行ってもよい。

【0043】

さらに、前記の方法とは逆に、図 5 に示すように複数の接続用電極部 2 が設けられた配線回路基板 1 上に、接続用電極部 2 を介してアンダーフィル用接着フィルム 6 を載置して封止を行ってもよい。かかる回路基板の所定位置に、接続用電極部 3 を設けた半導体素子 5 を配置する。つぎに加熱および加圧して両接続用電極部 2, 3 間の接着フィルムを加熱溶融し押し出して電氣的接続を行うとともに、溶融した接着フィルム 6 を硬化して封止樹脂層 4 を形成し、配線回路基板 1 と半導体素子 5 の電氣的接続および固着を行う。この方法によっても前記と同様に、図 1 に示す半導体装置を得られる。

【0044】

アンダーフィル用接着フィルム 6 の大きさは、搭載される半導体素子 5 の大きさ(面積)により適宜に設定してよいが、通常、半導体素子 5 の大きさ(面積)とはほぼ同じに設定することが好ましい。

【0045】

アンダーフィル用接着フィルムの厚みは、特に限定されるものではないが、半導体素子と配線回路基板との空隙を充填し、かつ接続用電極部間の電氣的接続を

妨げない範囲で適宜に設定してよく、通常、 $5 \sim 200 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 120 \mu\text{m}$ である。

【0046】

アンダーフィル用接着フィルムを半導体素子と、配線回路基板との間の空隙に充填するにあたっては加圧を行うのが好ましい。かかる加圧の条件は、接続用電極部2,3の材質および個数等や、温度により適宜設定してよいが、一般に $0.098 \sim 4.9 \text{ N/個}$ 、好ましくは $0.196 \sim 2.94 \text{ N/個}$ の範囲に設定される。

【0047】

前記半導体装置の製法では、配線回路基板1を下方にして、その上方に半導体素子5を搭載するという位置関係に基づいて説明したが、製法はこれに限定されるものではなく、反対の位置関係、すなわち、半導体素子5を下方にして、その上方に配線回路基板1を搭載してもよい。

【0048】

【実施例】

つぎに、本発明を実施例及び比較例によりさらに具体的に説明する。ポリマーの製造はすべて窒素気流下で行った。なお、得られたポリカルボジイミドの特性は次のようにして測定した。

【0049】

IR

FT/IR-230(日本電子製)を用いて測定した。

引っ張り弾性率(E')

動的粘弾性装置DMS210((株)セイコー電子工業製)を用いて測定した。

$175^\circ\text{C} \times 5 \text{ hr}$ キュアしたアンダーフィル用接着フィルムで測定した。

ガラス転移点温度(T_g)

熱機械分析装置TMA SS/100((株)セイコー電子工業製)を用いて測定した。 $175^\circ\text{C} \times 5 \text{ hr}$ キュアしたアンダーフィル用接着フィルムで測定した。

【0050】

[実施例1]

T D I (2,4-TDI80%、2,6-TDI20%の混合物)42.5 g (244 mmol)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート61.1 g (244 mmol)、CTBN1300X13 (宇部興産) 48.7 g及びトルエン226 gを混合した。これを40℃で攪拌しながら1時間保持した。赤外分光法により反応の経過を確認してから1-ナフチルイソシアナート8.3 g (49 mmol)、3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド1.88 g (9.7 mmol) を添加してから反応混合物の温度を80℃に昇温した。反応の進行は赤外分光法により確認した。具体的には、イソシアナートのN-C-O伸縮振動(2270cm⁻¹)の減少とカルボジイミドのN-C-N伸縮振動(2135cm⁻¹)の増加を観測した。得られたポリカルボジイミド溶液を攪拌しながら1 Lのヘプタンに滴下して生成した沈殿を集めて乾燥し、122 gのポリマーを得た。

【0051】

得られたポリカルボジイミド溶液を10 mmHgの減圧下、80℃、1時間の条件で溶媒のトルエンを除去し、残った固形物をJ. Appl. Polym. Sci. 14, 35(1970)に記載の方法により水酸化カリウム水溶液で加水分解したのちエーテル抽出した。そのエーテル相をガスクロマトグラフィー質量分析計(GC-MS)を用いてトリレンジアミンおよび4,4'-ジフェニルメタンジアミンを定量した。定量にはそれぞれの標準試料を用いて検量線を作成した。これによりトリレンジアミンおよび4,4'-ジフェニルメタンジアミンの含有量がそれぞれ50:50の比であり、固形物における各ジアミン由来の構造の重量分率は68%であることを確認した。よって、構造単位の割合[m/m+n]が1/45.4であることを確認した。この比率と、ポリカルボジイミド溶液をGPCで分析して得られた重量平均分子量が 1.3×10^4 であることから、m+nは53.8であることが確認できた。

【0052】

得られたワニスを剥離剤で処理したポリエチレンテレフタレートフィルムからなるセパレータ(厚さ50 μm)の上にラミネーターを用いて(塗工速度1 m/min、乾燥温度130℃×1 min→150℃×1 min)塗工し、アンダーフィルム用接着フィルム(接着フィルムの厚さ40 μm)を得た。ガラス転移点温度T_gは232℃、引張り弾性率E'(35℃)は460 MPaであった。

【0053】

このようにして得られたアンダーフィル用接着フィルムを用い、前記の半導体装置の製法に従って半導体装置を製造した。すなわち、図2に示すように、接続用電極部3（材質：Au スタッドバンプ、高さ： $50\text{ }\mu\text{m}$ 、91バンプ/chip、ペリフェラル）が設けられた半導体素子5（厚み： $150\text{ }\mu\text{m}$ 、大きさ： $8\text{ mm}\times 8\text{ mm}$ ）上に、上記接着フィルム6を常温（ 25°C ）で貼りつけ後、図3に示すように、上記接着フィルム6上の所定の位置に、Cu配線（ $L/S=100\text{ }\mu\text{m}/100\text{ }\mu\text{m}$ 、高さ $18\text{ }\mu\text{m}$ 、無電解Ni/Auめっき処理）を設けた配線回路基板1（厚み $40\text{ }\mu\text{m}$ のフレキシブルプリント基板）を載置した。その後、超音波フリップチップボンダー（日本アビオニクス（株）、NAW-1260A）を用いて、加熱温度（ツール 150°C 、ステージ 80°C ） \times 荷重 4.5 kgf /電極個数 $\times 0.5\text{ s}$ 、発振周波数 40 kHz の条件で接着フィルムを加熱溶融して、配線回路基板1と半導体素子5との空隙内に溶融状態の樹脂を充填して仮固着すると共に上記双方の接続用電極部2, 3を当接して金属接合させた。その後熱硬化（ $175^{\circ}\text{C}\times 5\text{ hr}$ ）することにより、図1に示すように、上記空隙がアンダーフィル封止樹脂層4で封止された半導体装置を10個作製した。

【0054】

[比較例1]

4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート（三井武田ケミカル製コスモネート PH）を 36.9 g （ 158.25 mmol ）、ナフタレンジイソシアナートを 11.09 g （ 52.75 mmol ）、トルエン 340.2 g を混合した。これを 50°C で1時間攪拌した後、1-ナフチルイソシアナートを 3.57 g （ 21.1 mmol ）と3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-2-オキシドの 0.41 g （ 2.11 mmol ）を添加して攪拌しながら 100°C に昇温し、さらに2時間保持した。反応の進行は赤外分光法により確認した。具体的にはイソシアナートのN-C-O伸縮振動（ 2270 cm^{-1} ）の吸収の減少とカルボジイミドのN-C-N伸縮振動（ 2135 cm^{-1} ）の吸収の増加を観測した。また、結合部分のアミド基のC-O伸縮振動（ 1695 cm^{-1} ）の吸収を観測した。

【0055】

このワニスを用いたこと以外は、実施例1と同様にして、アンダーフィル接着

フィルムを得た。ガラス転移点温度 T_g は 212°C 、引張り弾性率 E' (35°C) は 2320MPa であった。半導体装置の作製方法も実施例と同様にした。但し、半導体素子 5 への接着フィルム 6 の貼り付け温度は 90°C で行った。

【0056】

(通電試験)

実施例、比較例にて得られた半導体装置について、初期の通電試験を 25°C にて行い、さらに、その導電の得られた半導体装置を用いて、サーマルサイクルテスト[TCT(条件: $-55^{\circ}\text{C} \times 30\text{分} \leftrightarrow 125^{\circ}\text{C} \times 30\text{分}$ 、1000 サイクル)]を行った。その結果を下記の表 1 に示す。

【0057】

【表 1】

	実施例	比較例
引張り弾性率(MPa)	460	2320
ガラス転移点温度 $T_g(^{\circ}\text{C})$	232	212
半導体素子への接着フィルム 貼り付け温度	常温	90°C
初期導通試験(不良数/10 個)	0/10	0/10
TCT (1000 サイクル)		
①不良数/10 個	0/10	10/10
②不良発生サイクル	—	200

【0058】

表 1 の結果、実施例にて得られた半導体装置は、サーマルサイクルテストにおいて不良が発生せず、良好な接続が得られることが確認できた。一方、比較例の半導体装置は短いサイクル数で接続不良が発生した。したがって、高耐熱性、低弾性率を有する本発明の接着フィルムを用いることにより、半導体装置の良好な接続信頼性が得られることが明らかである。

【0059】

【発明の効果】

本発明の接着フィルムは高耐熱性を維持しつつ弾性率が低い。この接着フィルムを、複数の接続用電極部を介して接続した半導体装置の配線回路基板—半導体素子間の封止樹脂層として用いると、配線回路基板、半導体素子および接続用電極部に生ずる応力を緩和することができる。このため、配線回路基板および半導体素子の反りの低減、半導体素子のクラック発生の防止、および配線回路基板に設けられた接続用電極部と、半導体素子に設けられた接続用電極部との電氣的接続信頼性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の半導体装置の一具体例を示す模式断面図である。

【図 2】 図 1 の半導体装置の製造工程の一具体例を示す模式断面図である。

【図 3】 図 1 の上記半導体装置の製造工程の一具体例を示す模式断面図である。

【図 4】 半導体ウェハ上に形成された複数の半導体素子を示す模式図である。

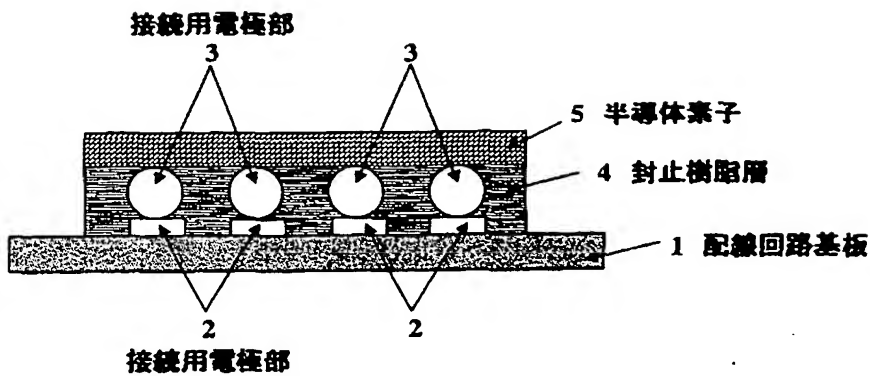
【図 5】 図 1 の半導体装置の製造工程の他の具体例を示す模式断面図である。

【符号の説明】

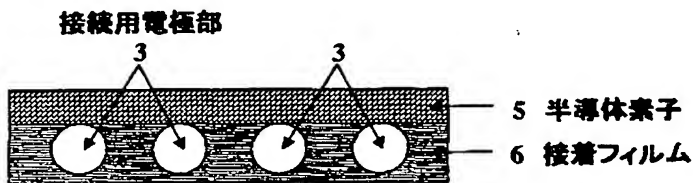
- 1 配線回路基板
- 2 接続用電極部
- 3 接続用電極部
- 4 封止樹脂層
- 5 半導体素子
- 6 アンダーフィル用接着フィルム
- 7 半導体ウェハ

【書類名】 図面

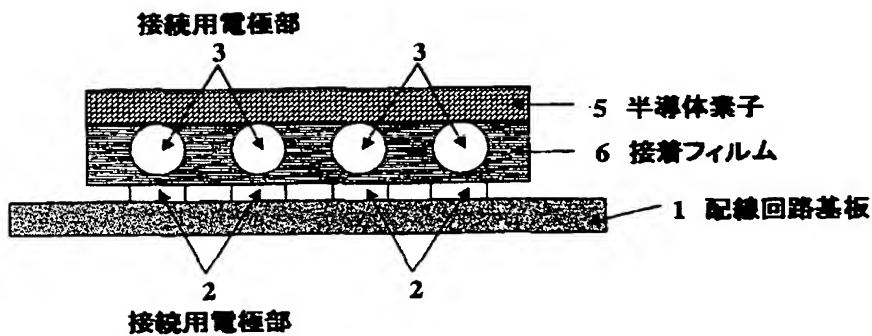
【図 1】



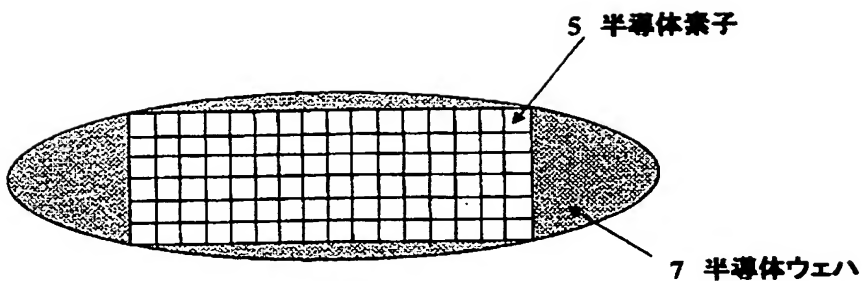
【図 2】



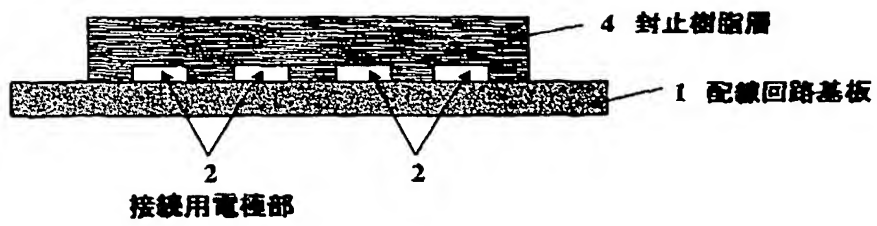
【図 3】



【図 4】



【図 5】



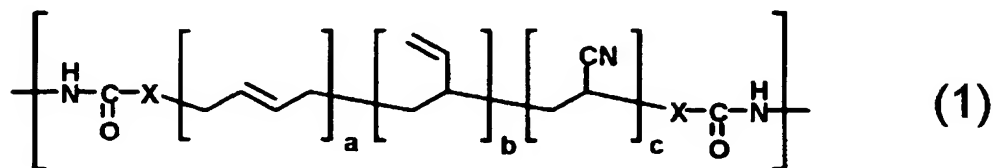
【書類名】 要約書

【要約】

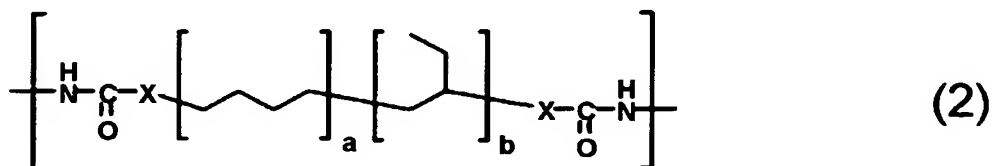
【課題】 半導体素子と配線回路基板および接続用電極部に生ずる応力の緩和効果に優れ、かつ半導体素子と配線回路基板との電氣的接続信頼性に優れたアンダーフィル用接着フィルムを提供する。

【解決手段】 下式(1)及び(2)：

【化1】

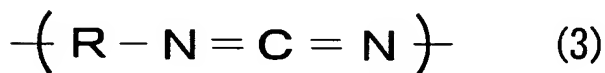


【化2】



にて表されるゴム残基より選ばれた少なくとも1種の構造単位、並びに下式(3)：

【化3】



にて表される構造単位を各々所定量含み、かつ両末端にモノイソシアナートより誘導された末端構造単位を有するポリカルボジイミド共重合体からなるアンダーフィル用接着フィルム及びこれを封止樹脂層として用いた半導体装置。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 8 6 3 5 3
受付番号	5 0 3 0 0 4 9 6 3 1 8
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 3 月 3 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年 3月26日

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 8 6 3 5 3

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 9 6 4]

1. 変更年月日
[変更理由]

1 9 9 0 年 8 月 3 1 日
新規登録

住 所
氏 名

大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号
日東電工株式会社